

# Röntgenstrukturanalyse und Schwingungsspektren von Trischwefeldistickstoffdioxid, S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1]

X-ray Structural Analysis and Vibrational Spectra of Trisulfurdinitrogen dioxide, S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [1]

Ralf Steudel\*, Jürgen Steidel und Norbert Rautenberg

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **35b**, 792–796 (1980); eingegangen am 5. März 1980

Sulfur Nitrogen Compounds, Structure, Vibrational Spectra

A redetermination of the crystal and molecular structure of the chain-like molecule S(NSO)<sub>2</sub> resulted in the following molecular parameters: d(SO) = 146.5(2), d(S=N) = 153.4(2), d(S–N) = 165.7(2) pm, bond angles OSN = 117.5(1)°, SNS = 123.6(2)°, and NSN = 97.2(1)°, torsion angles OSNS = –0.3(2)°, and SNSN = –177.7(2)° (molecular symmetry C<sub>2</sub>). Infrared and Raman spectra of S(NSO)<sub>2</sub> are reported and assigned; there is no evidence for conformational changes on dissolution of crystalline S(NSO)<sub>2</sub>.

Trischwefeldistickstoffdioxid gehört zu den einfachsten ternären Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen und kann leicht und in hoher Reinheit aus Thionylchlorid und Ammoniak [2] oder Ammoniumchlorid [3], aus Tetraschwefeltetranitrid und SO<sub>2</sub> [2] oder aus Trimethylsilylsulfinylimid und Schwefeldichlorid [4] dargestellt werden.

S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bildet gelbe, sublimierbare Kristalle vom Schmelzpunkt 101 °C, die bei 25 °C unter Feuchtigkeitsausschluß haltbar sind [2]. Aus den Darstellungsreaktionen war zunächst für S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine cyclische Struktur abgeleitet worden [2], jedoch konnte Weiß [5] im Jahre 1961 mittels Röntgen-

strukturanalyse zeigen, daß es sich um ein innerhalb der Fehlergrenzen planares Kettenmolekül handelt. S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist danach ein Derivat des Thionylimids HNNO und wird am besten als S(NSO)<sub>2</sub> formuliert. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C<sub>2h</sub><sup>6</sup>–C2/c, die Elementarzelle enthält vier Moleküle, die als einziges vom Gitter herführendes Symmetrieelement eine zweizählige Drehachse besitzen. Die Strukturbestimmung beruht auf Weissenberg-Aufnahmen mit visuell geschätzten Intensitäten und wurde bis zu einem Gütefaktor von R = 0,185 verfeinert [5].

An den molekularen Parametern (Tab. I) sind in

Tab. I. Kristallographische Daten von S(NSO)<sub>2</sub> bei –105 °C. In Klammern die Standardabweichungen.

Kristallsystem:	monoklin								
Raumgruppe:	C 2/c–C <sub>2h</sub> <sup>6</sup> , Lagegruppe: 2								
Auslöschungen:	<i>hkl</i> mit <i>h</i> + <i>k</i> = 2 <i>n</i> + 1, <i>h0l</i> mit <i>l</i> = 2 <i>n</i> + 1								
Gitterkonstanten (pm):	<i>a</i> = 1632,9(8) <i>β</i> = 97,31(4)° <i>b</i> = 451,8(2) <i>c</i> = 662,9(4)								
Volumen der Einheitszelle:	0,4851(4) nm <sup>3</sup> Zahl der Moleküle: 4    Dichte, röntgenogr. (g · cm <sup>–3</sup> ): 2,14								
Absorptionskoeffizient: <i>μ</i> (Mo–K <sub>α</sub> ) = 12,9 cm <sup>–1</sup>									
Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (Standardabweichungen in Klammern; U <sub>ij</sub> in pm <sup>2</sup> ; T = exp [–2 <i>π</i> <sup>2</sup> (U <sub>11</sub> <i>h</i> <sup>2</sup> <i>a</i> <sup>*2</sup> + U <sub>22</sub> <i>k</i> <sup>2</sup> <i>b</i> <sup>*2</sup> + U <sub>33</sub> <i>l</i> <sup>2</sup> <i>c</i> <sup>*2</sup> + 2 U <sub>12</sub> <i>hka</i> <sup>*</sup> <i>b</i> <sup>*</sup> + 2 U <sub>13</sub> <i>hla</i> <sup>*</sup> <i>c</i> <sup>*</sup> + 2 U <sub>23</sub> <i>klb</i> <sup>*</sup> <i>c</i> <sup>*</sup> )]).									
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
S(1)	0	0,8795(2)	1/4	159 (5)	126 (5)	173 (5)	0	36 (4)	0
S(2)	0,1538(1)	0,7247(2)	0,1316(1)	153 (4)	161 (4)	226 (4)	3 (3)	36 (3)	–7 (3)
N	0,0696(1)	0,6370(6)	0,1926(4)	172(14)	149(14)	190(14)	0(11)	25(11)	–8(11)
O	0,1727(1)	1,0412(5)	0,1234(4)	239(12)	174(12)	348(14)	–42(10)	40(10)	32(10)

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Steudel. 0340–5087/80/0700–0792/\$ 01.00/0

jüngster Zeit von Banister [6] Zweifel angemeldet worden, die uns veranlaßt haben, die Kristall- und Molekülstruktur erneut zu untersuchen. Außerdem haben wir erstmalig die Infrarot- und Raman-Spektren von  $S(NSO)_2$  gemessen und zugeordnet.

### Strukturbestimmung

Ein stäbchenförmiger Einkristall von  $0,30 \times 0,15 \times 0,15$  mm wurde aus  $CS_2$ -Pentan-Gemisch erhalten und in einem Kapillarröhrchen bei  $-105^\circ C$  auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>) im Bereich  $2\theta \leq 50^\circ$  mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,069$  pm) vermessen ( $\omega$ -scan). Nach jeweils 50 Reflexen wurden 2 Referenzreflexe gemessen, die keine signifikanten Intensitätsabweichungen zeigten. Der Untergrund wurde mit 2/3 der Meßzeit der jeweiligen Reflexe gemessen. Von den insgesamt 1044 Reflexen ( $0 \rightarrow h \rightarrow 8$ ,  $0 \rightarrow k \rightarrow 6$ ,  $-20 \rightarrow l \rightarrow 20$ ) verblieben nach Entfernung von 574 systematisch ausgelöschten Reflexen und nach Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe 426 unabhängige, von den 408 als beobachtet eingestuft wurden ( $I > 2\sigma$ ).

Zur Strukturbestimmung, Berechnung der molekularen Parameter und Anfertigung der Abbildungen wurden die Programme SHELX 76 [7], X-RAY 76 [8] und ORTEP [9] verwendet. Nach Polarisations- und Lorentzkorrektur (jedoch ohne Absorptionskorrektur) konvergierte der Gütefaktor  $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$  mit anisotropen Tem-

peraturfaktoren bei 0,024. Die Ergebnisse sind in den Tabn. I und II enthalten.

### Diskussion der Struktur

Die Molekülgestalt ist in Abb. 1, die Gitterstruktur in Abb. 2 dargestellt.  $S(NSO)_2$  kristallisiert in einem

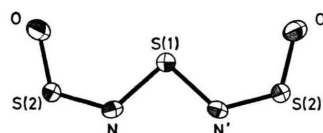


Abb. 1. Molekülstruktur und Atomnummerierung von  $S(NSO)_2$ .

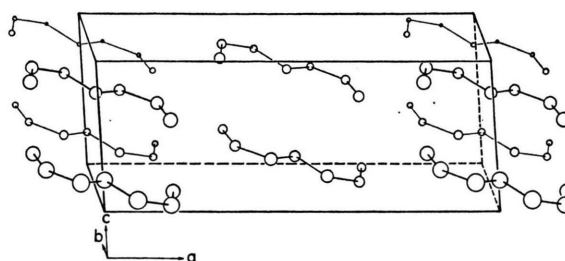


Abb. 2. Elementarzelle von  $S(NSO)_2$ .

Schichtengitter, wobei die zweizähligen Drehachsen (und damit auch die Dipolmomentvektoren) innerhalb einer Schicht parallel und in benachbarten Schichten antiparallel liegen. Die intermolekularen Kernabstände (Tab. II) sind gleich oder größer als

Tab. II. Kernabstände (pm), Valenzwinkel ( $^\circ$ ) und Torsionswinkel ( $^\circ$ ) von  $S(NSO)_2$ . In Klammern die Standardabweichungen.

Intramolekulare Parameter			Intermolekulare Kernabstände	
	diese Arbeit	Weiß [5]	≤ 340 pm	
Kernabstände:			S(2)–O(I)	310,5(3)
S(1)–N	165,7(2)	169	S(2)–O(II)	319,1(2)
N–S(2)	153,4(2)	158	N–O(I)	323,8(3)
S(2)–O	146,5(2)	137	O–O(III)	333,5(4)
S(1)–S(2)	281,3(1)	283	Die römischen Zahlen beziehen sich auf folgende Transformationen der in Tab. I angegebenen Atomparameter:	
S(1)–O	312,9(2)	—		
N–O	256,4(3)	—		
N–N'	248,7(3)	—		
Valenzwinkel:			I: $x, y + 1, z$	
O–S(2)–N	117,5(1)	115,3	II: $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$	
S(2)–N–S(1)	123,6(2)	120	III: $x, -y + 2, z + 1/2$	
N–S(1)–N'	97,2(1)	95,1		
Torsionswinkel:				
O–S(2)–N–S(1)	— 0,3(2)	—		
S(2)–N–S(1)–N'	— 177,7(2)	—		

die Summen der van-der-Waals-Radien der beteiligten Atome, so daß stärkere intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können. Gegen derartige Wechselwirkungen spricht auch die gute Löslichkeit von  $S(NSO)_2$  in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, *cyclo*-Hexan und Kohlendisulfid.

Die von uns bestimmten molekularen Parameter unterscheiden sich zum Teil stark von den früheren Werten [5], sie stehen jedoch in Einklang mit den Strukturdaten der gasförmigen Sulfinylimide  $HNSO$  [10],  $CH_3NSO$  [11] und  $CINSO$  [12], wie folgender Vergleich zeigt:

	$d(SO)$ [pm]	$d(S=N)$ [pm]	$\angle(OSN)$ [°]
$HNSO$	145,1(5)	151,2(5)	120,4(5)
$CH_3NSO$	146,6(4)	152,5(4)	117 (2)
$CINSO$	144,5(4)	155,9(4)	116,0(6)
$S(NSO)_2$	146,5(2)	153,4(2)	117,5(1)

Keine Übereinstimmung gibt es allerdings in der Frage, ob Verbindungen des Typs  $XNSO$  planar sind oder nicht. Während das Mikrowellenspektrum von  $HNSO$  mit einer planaren *cis*-Struktur gedeutet wurde [10] und Elektronenbeugungsuntersuchungen

an  $CH_3NSO$  ebenfalls ein *cis*-planares Gerüst  $CINSO$  ergaben [11], wurde durch Elektronenbeugung an  $CINSO$  in einer allerdings nicht ganz überzeugenden Weise [13] ein Torsionswinkel von  $35,5 \pm 3,6^\circ$  ermittelt [12].  $S(NSO)_2$  ist nicht vollkommen, aber doch fast planar: die Kernabstände von der Ausgleichsebene durch alle sieben Atome betragen: 2,9 pm (N), 1,3 pm (S2), 2,4 pm (O). Da die intermolekularen Wechselwirkungen schwach sind, ist eine stärkere Veränderung der Molekülstruktur durch sogenannte Packungseffekte unwahrscheinlich. Wir vermuten daher, daß  $S(NSO)_2$  im isolierten Zustand vollkommen planar ist und damit die Symmetrie  $C_{2v}$  besitzt.

### Schwingungsspektrum

Mittels Schwingungsspektren kann man Konformationsunterschiede eines Moleküls im festen und gelösten Zustand nachweisen. Daher haben wir die Raman- und Infrarotspektren von kristallinem und gelöstem  $S(NSO)_2$  aufgenommen (Tab. III). Obwohl sich  $S(NSO)_2$  an der Luft schnell zu  $SO_2$  und  $S_4N_4$  zersetzt, zeigten die Spektren keine dem  $S_4N_4$  zuzuordnenden Signale.

Um die Zuordnung der gemessenen Banden zu er-

Tab. III. Infrarot- und Raman-Spektren von  $S(NSO)_2$ .

(Werte in  $cm^{-1}$ ; relative Raman-Intensitäten in Klammern; vs sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, vw sehr schwach, sh Schulter, b breit;  $\nu$  Valenz-,  $\delta$  Deformations-,  $\tau$  Torsionsschwingung.)

Raman (—100 °C) Krist.	Infrarot (25 °C) in Nujol	in $CS_2$	in $C_6H_{12}$	Zuordnung
40(50) 66(20) 94(6) 113(4) 145(1) 172(1) 238(14)		292 vw		} Gitter- und Torsionsschwingungen } Deformationsschwingungen
385(0,5)	372 sh 377 s	380 sh — $CS_2$ — 508 vvw 510 vvw 552 m 665 vw, sh 691 m 715 ww 733 vvw 992 w—m	380 m    695 w   — $C_6H_{12}$ —	$b_2, \tau(SNSO)$
514(5) 554(0,5) 661(0,5) 692(8)	504 w 556 w 655 w 685 m			$a_1$ $b_1$ $b_1$ $a_1$ } $\delta(NSO)$ und $\nu(S-N)$
725(1), b 998(1)	998 w 1020 vw			$b_1, \nu(S=N)$
1040(100) 1165(1)	1042 m	1038 vw 1190 vs	— $C_6H_{12}$ — 1196 sh 1200 s	$a_1, \nu(S=N)$ } $b_1, \nu(SO)$
1199(8)	1193 vs, b	1208 s	1214 m	$a_1, \nu(SO)$

leichtern, wurden die Normalschwingungen des Moleküls berechnet. Dazu wurde von einer  $C_{2v}$ -Symmetrie ausgegangen. Die 15 Normalschwingungen verteilen sich dann wie folgt auf die Symmetrieklassen:  $6a_1$ ,  $2a_2$ ,  $5b_1$ ,  $2b_2$ . Während alle diese Schwingungen Raman-erlaubt sind, sind nur die  $a_1$ -,  $b_1$ - und  $b_2$ -Schwingungen IR-aktiv.

Für die Berechnung der Wellenzahlen wurde ein Urey-Bradley-Kraftfeld mit den Kraftkonstanten K (bond stretching), H (bending), F (non-bonded repulsion) und Y (torsion) verwendet [14]. Die Werte dieser Konstanten wurden nach den mit  $S_7NH$  [15] und  $S_4N_4H_4$  [16] gemachten Erfahrungen wie folgt angenommen (in  $N \cdot cm^{-1}$ ):

$$\begin{array}{lll} K(S=O) = 8,0 & K(S=N) = 5,5 & K(S-N) = 2,2 \\ H(NSO) = 0,6 & H(SNS) = 0,3 & H(NSN) = 0,2 \\ F(O \cdots N) = 0,5 & F(N \cdots N) = 0,5 & F(S \cdots S) = 0,3 \\ Y(S=N) = 0,11 & Y(S-N) = 0,05 & \end{array}$$

Die mit diesen Konstanten berechneten Wellenzahlen der 15 Normalschwingungen von  $S(NSO)_2$  sind in Tab. IV angegeben; die Zuordnung zu Atom-

Tab. IV. Mit angenommenen Kraftkonstanten berechnete Wellenzahlen (in  $cm^{-1}$ ) der Normalschwingungen von  $S(NSO)_2$ .  $\nu$  Valenz-,  $\delta$  Deformations-,  $\tau$  Torsionsschwingung.

Zuordnung			Zuordnung		
$a_1$	1176	$\nu(SO)$	$b_1$	1170	$\nu(SO)$
	1168	$\nu(S=N)$		1025	$\nu(S=N)$
	746	$\nu(S-N)$		679	$\nu(S-N)$
	454	$\delta(NSO)$		496	$\delta(NSO)$
	218	$\delta(NSN)$		228	$\delta(SNS)$
$a_2$	104	$\delta(SNS)$	$b_2$	367	$\tau(SNSO)$
	406	$\tau(SNSO)$		73	$\tau(NSNS)$
	93	$\tau(NSNS)$			

gruppen des Moleküls ist selbstverständlich nur eine Näherung. Durch Vergleich der berechneten mit den beobachteten Wellenzahlen kann das Spektrum im Bereich  $> 300 \text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei zugeordnet werden

(Tab. III). Im Bereich  $120\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$  liegen die drei in-plane-Deformationsschwingungen des zentralen Teils des Moleküls relativ dicht beieinander, was ihre eindeutige Zuordnung zu den in diesem Bereich beobachteten Ramanlinien erschwert. Im Bereich  $< 120 \text{ cm}^{-1}$  müssen neben den beiden Torsionsschwingungen der *trans*-planaren Gruppen NSNS auch noch Gitterschwingungen angenommen werden, so daß hier eine Zuordnung der vier Ramanlinien ohne zusätzliche Information unmöglich ist.

Die Zuordnung in Tab. III wird durch die beim CINSO getroffene Bandenzuordnung gestützt [17]. In beiden Fällen (CINSO und  $S_3N_2O_2$ ) treten die Torsionsschwingungen der Gruppen XNSO im Bereich  $350\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Schwingungen reagieren empfindlich auf Konformationsänderungen, und zwar derart, daß bei einer Vergrößerung des Torsionswinkels eine Abnahme der Torsionswellenzahl eintritt. Beispielsweise liegt die Torsionsschwingung bei *cis*- $N_2F_2$  ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ) höher als bei *trans*- $N_2F_2$  ( $364 \text{ cm}^{-1}$ ) [18], ebenso bei *cis*-HONO ( $637 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber *trans*-HONO ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ) [19] und bei *cis*-HNSO ( $755 \text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber *trans*-HNSO ( $651 \text{ cm}^{-1}$ ) [20, 21]. Die Werte in Tab. III zeigen, daß sich die Wellenzahlen der  $b_2$ -Torsionsschwingung (SNSO) beim festen und gelösten  $S_3N_2O_2$  praktisch nicht unterscheiden. Daher kann eine Konformationsänderung beim Lösen in  $C_6H_{12}$  ausgeschlossen werden.

### Experimentelles

$S(NSO)_2$  wurde nach [2] aus  $SOCl_2$  und  $NH_3$  hergestellt und durch Sublimation isoliert. Das Raman-Spektrum wurde mit einem Cary 82-Spektrometer mit Dreifachmonochromator und Krypton-Laser ( $647,1 \text{ nm}$ ) bei  $-100^\circ \text{C}$  gemessen (Spaltbreite  $2 \text{ cm}^{-1}$ ). Die IR-Spektren wurden im Bereich  $200$  bis  $2000 \text{ cm}^{-1}$  mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 580 B aufgenommen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] 67. Mitteilung über Schwefelverbindungen; 66. Mitt. s. R. Laitinen u. R. Steudel, J. Mol. Struct., im Druck; als 65. Mitt. gilt: R. Steudel, T. Sandow u. J. Steidel, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1980**, 180.
- [2] M. Goehring u. J. Heinke, Z. Anorg. Allg. Chem. **272**, 297 (1953); **278**, 53 (1955).
- [3] M. Becke-Goehring u. G. Magin, Z. Anorg. Allg. Chem. **340**, 126 (1965).
- [4] D. A. Armitage u. A. W. Sinden, Inorg. Chem. **11**, 1151 (1972).
- [5] J. Weiß, Z. Naturforsch. **16b**, 477 (1961). In dieser Arbeit sind die Koordinaten in A2/a angegeben und die der Atome N und O vertauscht.
- [6] A. J. Banister, J. Chem. Res. (S) **1978**, 150; (M) **1978**, 1912.
- [7] G. M. Sheldrick, Univ. of Cambridge, England 1976.

- [8] Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland 1976.
- [9] Rep. ORNL-TM-5138, Oak Ridge Natl. Lab., Tennessee 1976.
- [10] W. H. Kirchhoff, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2437 (1969).
- [11] B. Beagley, S. J. Chantrell, R. G. Kirby u. D. G. Schmidling, J. Mol. Struct. **25**, 319 (1975).
- [12] H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **25a**, 1497 (1970).
- [13] Die Intensitätsverteilungsfunktion ist auch mit einem *cis*-planaren Molekülmodell vereinbar, da sich weder die gebundenen noch die nichtgebundenen Kernabstände für beide Modelle ( $\tau = 0^\circ$  oder  $36^\circ$ ) stark unterscheiden.
- [14] R. Steudel, Spectrochim. Acta **31 A**, 1065 (1975).
- [15] R. Steudel, J. Phys. Chem. **81**, 343 (1977).
- [16] R. Steudel u. F. Rose, Spectrochim. Acta **33 A**, 979 (1977).
- [17] H. H. Eysel, J. Mol. Struct. **5**, 275 (1970).
- [18] S. T. King u. J. Overend, Spectrochim. Acta **22**, 689 (1966); **23 A**, 61 (1967).
- [19] W. A. Guillory u. C. E. Hunter, J. Chem. Phys. **54**, 598 (1971).
- [20] P. O. Tchir u. R. D. Spratley, Can. J. Chem. **53**, 3211, 2318, 2331 (1975).
- [21] H. Richert, Z. Anorg. Allg. Chem. **309**, 171 (1961).